

Chemilumineszenz Datenanalyse

Differenzielle isokonversionelle Reaktionsanalyse

Differenzielle isokonversionelle Analyse der Reaktionskinetik und Prognose des Reaktionsverhaltens.

Einführung

Die kinetische Reaktionsanalyse basierend auf sog. ‚single curve‘ Experimenten birgt immanente Schwächen (Bestimmung der kinetischen Parameter aufgrund einer einzelnen statischen oder dynamischen Messung). Deshalb wurde in den vergangenen Jahren ‚multi-curve‘ Methoden eingeführt, welche u.a. ausführlich anlässlich des ICTAC Kinetics Projects diskutiert wurden.

Chemische Reaktionen, insbesondere auch Zerfallsreaktionen sind oftmals zu komplex, als dass diese mittels einfacher Arrhenius-Parameter und den üblicherweise verwendeten Reaktionsmodellen (bspw. 1. Ordnung, n-te Ordnung etc.) beschrieben werden können. Diese Reaktionen zeigen grundsätzlich mehrstufige Charakteristiken: so verlaufen in der Regel mehrere Prozesse mit unterschiedlichen Mechanismen und Aktivierungsparameter nebeneinander und/oder beeinflussen sich gegenseitig (synergetisch oder antagonistisch). Durch diese Begebenheit können Reaktionen und ihre Geschwindigkeiten ausschliesslich durch komplexe Berechnungen beschrieben werden: die Parameter der Aktivierungsenergie sind demzufolge nicht mehr konstant, sondern anhängig von der Konversion der Reaktion α ($E \neq \text{konst}$ aber $E = E(\alpha)$).

Diese isokonversionellen Methoden wurden durch Friedman und Ozawa-Flynn-Wall eingeführt. Die Angleichung der Aktivierungsenergie-Werte durch die differenzielle Methode (Friedman) mit der integrierenden Methode (Ozawa-Flynn-Wall) resultiert den grundlegenden Differenzial- und Integralrechnung. Nachfolgend finden Sie hierzu weiterführende Erläuterungen:

Die differenzielle isokonversionelle Methode von Friedman basiert auf der Arrhenius-Gleichung

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT(t)}\right) f(\alpha)$$

mit

$f(\alpha)$: die Funktion des Reaktionsumsatzes

A : präexponentieller Faktor

E : Aktivierungsenergie

R : allg. Gaskonstante

T : Temperatur

t : Zeit

Friedman führte den Logarithmus der Reaktionsumsatzrate da/dt als Funktion der reziproken absoluten Temperatur für jeden Reaktionsumsatz ein:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A(\alpha)) - \frac{E(\alpha)}{RT(t)} + \ln(f(\alpha))$$

Unter Annahme dass $f(\alpha)$ konstant ist für jedes α , zeigt die Reaktionsumsatzrate da/dt gegenüber $1/T$ eine lineare Abhängigkeit mit der Steigung von $m = -E/R$.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A(\alpha)) - \frac{E(\alpha)}{RT(t)} + \ln(f(\alpha))$$

Durch die Erweiterung des Ausdrucks

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A'(\alpha)) - \frac{E(\alpha)}{RT(t)}$$

mit

$$A'(\alpha) = A(\alpha) f(\alpha)$$

kann die Reaktionsgeschwindigkeit und der Reaktionsfortschritt für beliebige Temperaturbedingungen unter folgender Beschreibung in Relation gebracht werden:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A'(\alpha) \exp\left(-\frac{E(\alpha)}{RT(t)}\right)$$

Chemilumineszenz Messdaten

Für die Analyse der Oxidationskinetik müssen die Daten von mindestens 3 Experimenten vorliegen. Je mehr Experimente vorliegen, desto präziser erfolgt die Analyse der kinetischen Parameter (infolge der linearen Regression für α ; Es können sowohl isotherme ($T = \text{statisch}$) als auch nicht-isotherme ($T = \text{dynamisch}$) analysiert werden. Grundsätzlich sind jedoch insbesondere bei Oxidationsreaktionen moderate statische Messbedingungen (bspw. 90, 100, 110, 120°C) empfehlenswert: dadurch können temperaturbedingte Änderung der Reaktionskinetik, hervorgerufen durch sek. Phasenübergänge (bspw. Schmelzen, Erweichungen etc.), in den Experimenten gezielt verhindert werden.

Beispiel

Die Vorgehensweise zur differentiellen isokonversionellen Analyse wird nachfolgend am Beispiel von unstabiliertem Naturkautschuk (Isoprenpolymer, meist *cis*-1,4-Polyisopren) erläutert und dargestellt:

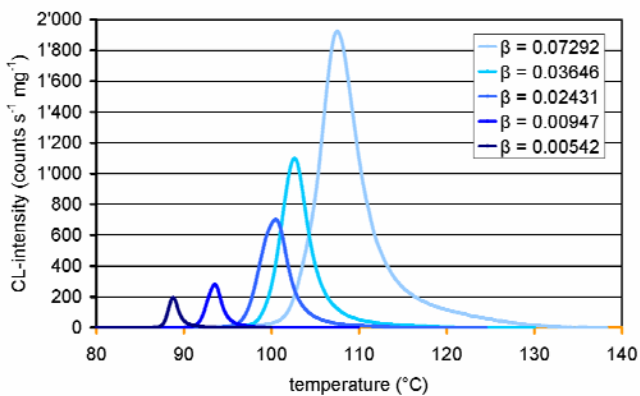


Abb. 1: Oxidationsverhalten von unstabiliertem Naturkautschuk bei verschiedenen nicht-isothermen Temperaturprofilen (Heizrate $\beta = 0,073..0,005 \text{Kmin}^{-1}$) in synthetischer Luft gemessen mit der Chemilumineszenz-Methode (Basis Konfiguration 1¹⁰ von ACL Instruments).

Nun erfolgt die Auswertung des Zeit-/Temperatur-abhängigen Reaktionsfortschritts α der Messdaten.

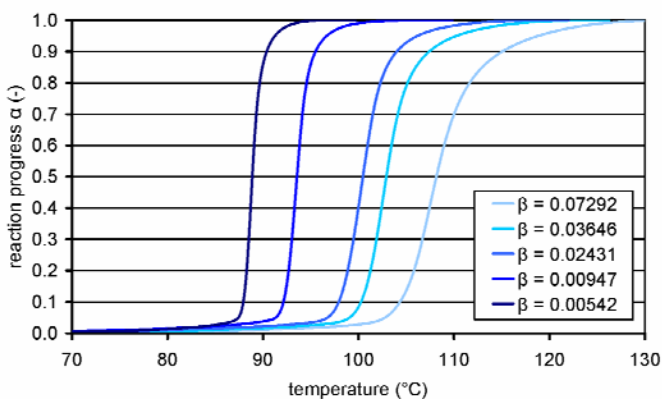


Abb. 2: Reaktionsfortschritt α der jeweiligen CL-Experimente in Abhängigkeit der experimentellen Temperaturprofile.

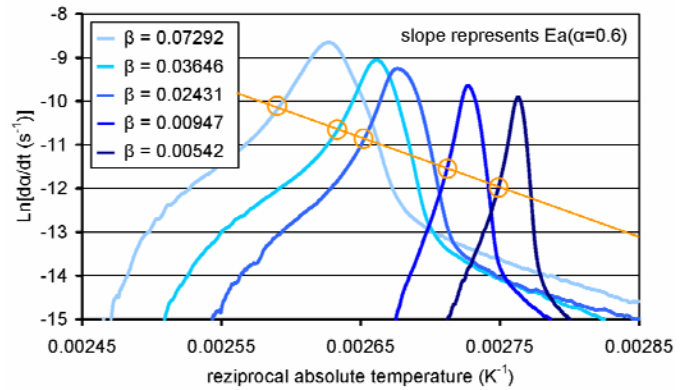


Abb. 3: Darstellung der Messdaten im Arrhenius-Diagramm mit Regressionsanalyse für α_r (bspw. $\alpha = 60\%$).

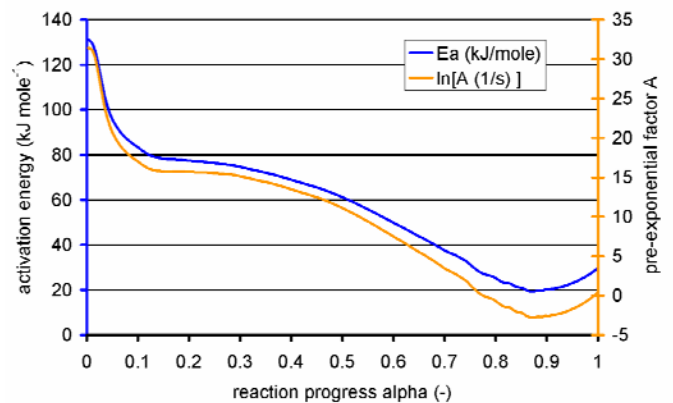


Abb 4: Aktivierungsparameter (Aktivierungsenergie E_A und preexponentieller Faktor A) der Oxidation von unstabiliertem Naturkautschuk in Funktion des Reaktionsfortschritts α .

Nutzen

Mit der Chemilumineszenz-Methode von ACL Instruments kann das Oxidationsverhalten organischer Festkörper und Flüssigkeiten bei moderaten Temperaturbedingungen charakterisiert werden. Die so erfassten Messdaten eignen sich insbesondere für die Analyse der Aktivierungsparameter und der Prognose von Produkten und Formulierungen unter individuellen Anwendungsbedingungen.

ACL Instruments empfiehlt die Verwendung der Software AKTS Thermokinetics (www.akts.com) zur Analyse von Aktivierungsparametern chemischer Reaktionen.

